

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-266697

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

F02F 5/00

C23C 14/06

F01L 1/14

F01L 1/16

F16J 9/26

(21)Application number : 2001-064998

(71)Applicant : ION ENGINEERING RESEARCH INSTITUTE  
CORP

(22)Date of filing : 08.03.2001

(72)Inventor : WATANABE HISASHI  
OTANI SABURO  
ANDO AKIRO  
NIE TOMOTSUGU  
IWAMOTO SHINYA

## (54) SLIDE MEMBER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a slide member excellent in wear resistance which can be expected to have sufficient durability even under a sever condition in the application of fuel direct injection, EGR(exhaust gas recirculation), or the like for reducing the CO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> in exhaust gas of an engine for automobile or the like and improving the fuel consumption.

SOLUTION: This slide member comprises a film formed of a mixed composition of a crystal phase of metal nitride, metal carbide or metal carbonitride and an amorphous phase applied on a base material. The slide member is manufactured by bringing the base material into contact with a metal vapor or reaction gas by PVD method.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The slide member which comes to cover the coat which consists of a mixed organization of the crystal phase and amorphous phase which consist of a metaled nitride, metaled carbide, or metaled carbon nitride on a base material.

[Claim 2] The slide member according to claim 1 to which the rate of the crystal phase of this coat is characterized by being an amorphous phase about the remainder at 5 to 95%.

[Claim 3] The slide member according to claim 1 or 2 characterized by being the magnitude whose particle size of the crystal phase of this coat is 1nm - 100nm.

[Claim 4] A slide member given in claim 1 thru/or any of 3 they are. [ which is characterized by the Knoop hardness of this coat being degrees of hardness from 2000 to 8000 ]

[Claim 5] the crystal of this coat -- the [, such as Ti and Cr, / periodic table ] -- the nitride of IVa, Va, and a VIa group element, carbide or carbon nitride, and an amorphous phase -- the [, such as Si, / periodic table ] -- claim 1 characterized by being the nitride, carbide, or carbon nitride of IIIb and an IVb group element thru/or 4 -- a slide member given in any they are.

[Claim 6] The piston ring characterized by using a slide member given in any [ claim 1 thru/or ] of 5 they are.

[Claim 7] SIMM of the cam SIMM characterized by using a slide member given in any [ claim 1 thru/or ] of 5 they are.

[Claim 8] The manufacture approach of the slide member characterized by forming [ in / for any / claim 1 thru/or / of 7 their being / a slide member given in 1 term ] said coat by contacting metallic fumes, reactant gas, and a base material by PVD.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The slide member of engines, such as various industrial machines and a transportation device, and an automobile engine especially the SIMM (cam follower) of cam SIMM, and the piston ring are targetted for this invention.

[0002]

[Description of the Prior Art] An advanced antiwear characteristic is required of the piston ring used for a reciprocation internal combustion engine. So, the piston ring which made the hard-chromium-plating layer form in a sliding surface for the purpose of giving an antiwear characteristic to the piston ring has been used abundantly from the former as the piston ring for internal combustion engines. By the way, an internal combustion engine is in improvement in the speed and the trend which carries out a high increase in power increasingly, therefore the service condition of the piston ring is also becoming still severer in recent years. Therefore, the coat which consists of mixing of CrN and Cr2N in JP,7-286261,A is indicated, for example, and the Vickers hardness number of this coat is about 1700 Hv.

[0003] On the other hand, generally about the cam SIMM which is an internal combustion engine's valve gear, the carburization hardening material of alloy steel is used with alloy cast iron and SIMM by the cam. In order to aim at reduction of surface roughness, the example which coated SIMM with the high degree-of-hardness thin film is indicated by JP,5-163909,A. This mirror-plane-izes the cam side of the other party with the coat of a high degree of hardness formed in SIMM, and reduces frictional resistance. TiN is suitable as this high degree-of-hardness thin film — the purport publication is carried out (refer to example).

[0004] Thus, in order to improve the abrasion resistance of the piston ring and SIMM, in addition to chrome plating, the TiN coat etc. has been examined by SIMM, such as a CrN coat, with the piston ring.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, these coats were not able to expect endurance sufficient in a severe condition when the fuel direct injection for important CO2 in motor exhaust, NOx reduction, and the improvement in fuel consumption and EGR (recirculation of exhaust gas) are applied from a viewpoint of environmental preservation and energy saving. Then, this invention aims at covering the coat with which the life more than an engine is acquired conventionally also with severe wear conditions, such as fuel direct injection for CO2 in motor exhaust, NOx reduction, and the improvement in fuel consumption, and EGR (recirculation of exhaust gas), to a base material, and obtaining the slide member of high endurance. In addition, the severe condition is similarly called for with internal combustion engines other than an automobile, and it aims at obtaining the slide member of high endurance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The percentage of the crystal phase of this coat is 5% to 95% the slide member by which this invention comes to cover the coat which consists of a mixed organization of the crystal phase and amorphous phase which consist [ 1st ] of a metaled nitride, metaled carbide, or metaled carbon nitride on a base material, and the 2nd. The slide member according to claim 1 characterized by being an amorphous phase about the remainder. The slide member characterized by being the magnitude whose particle size of a crystal phase is 1nm - 100nm in the above-mentioned slide member the 3rd, It sets to the above-mentioned slide member the slide member characterized by Knoop hardness forming the coat of the degrees of hardness from 2000 to 8000 in a front face in the above-mentioned slide member the 4th, and the 5th. as a crystal phase — the [ , such as Ti and Cr, / periodic table ] — the nitride of IVa, Va, and a VIa group element, carbide, or carbon nitride — as an amorphous phase — the [ , such as Si, / periodic table ] — the slide member made into the nitride, carbide, or carbon nitride of IIIb and an IVb group element — The piston ring characterized by using the above-mentioned slide member for the 6th, the cam follower characterized by using the above-mentioned slide member for the 7th, The above-mentioned technical problem is solved by offering the manufacture approach of the slide member characterized by forming said coat by contacting metallic fumes, reactant gas, and a base material by PVD in the SIMM of cam SIMM, and a slide member given [ above-mentioned ] in the 8th.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In the coat which consists of a mixed organization of the crystal phase and amorphous phase which consist of a metaled nitride, metaled carbide, or metaled carbon nitride, migration of an important rearrangement takes place within a crystal phase by destruction of a coat. Since the grain boundary is an

amorphous phase even if a rearrangement moves to the grain boundary, migration of a rearrangement is prevented there. Therefore, a degree of hardness (reinforcement) rises. Although generating of a crack is mentioned as an important element in connection with other destruction, in this invention, it is thought that generating of a crack takes place by the amorphous phase, and the magnitude is limited for the grain boundary. Thus, the coat of a high degree of hardness (high intensity) is obtained, and the slide member which comes to cover this coat on a base material can solve the above-mentioned technical problem. In the coat which consists of a mixed organization of a crystal phase and an amorphous phase preferably, the above-mentioned technical problem is solvable by considering as the coat with which the percentage of a crystal phase is 5% to 95%, and uses the remainder as an amorphous phase. At less than 5%, an amorphous phase has too many crystal phases, a crack becomes large too much, and a degree of hardness falls. Moreover, if a crystal phase is larger than 95%, the plastic deformation of a crystal phase will happen easily and sufficient degree of hardness (reinforcement) will not be obtained. A crystal phase carries out comparatively and it is 10% to 70% more preferably.

[0008] By restricting the particle size of a crystal phase to the magnitude of 1nm - 100nm still more preferably, generating in crystal grain of a rearrangement is suppressed as much as possible, and the above-mentioned technical problem can be solved by the degree-of-hardness rise by grain refining. The grain boundary becomes it long that the diameter of crystal grain is less than 1nm, a crack tends to enter, and a degree of hardness does not improve on the contrary. Moreover, if the diameter of crystal grain is larger than 100nm, it will become easy to deform a crystal phase plastically, and sufficient degree of hardness (reinforcement) will not be obtained. The more desirable range of the diameter of crystal grain is 1-10nm.

[0009] It is good to specify Knoop hardness still more preferably. It becomes more effective as a slide member by restricting a coat degree of hardness to the degree of hardness to Knoop hardness 2000-8000 preferably. It is Knoop hardness 3000-8000 more preferably.

[0010] the above thing -- embodying -- hitting -- desirable -- as a crystal phase -- the [, such as Ti and Cr, / periodic table] -- the nitride, carbide, or carbon nitride of IVa, Va, and a VIa group element -- carrying out -- as an amorphous phase -- the [, such as Si, / periodic table] -- it considers as the nitride, carbide, or carbon nitride of an IVb group element.

[0011] It is effective if the nitride, carbide, or carbon nitride of Si is more preferably chosen as the nitride of Cr, carbide or carbon nitride, and an amorphous phase as a crystal phase.

[0012] If these coats are applied to the SIMM of the slide member for automobile engines especially the piston ring, and cam SIMM, effectiveness will show up notably.

[0013] About the production approach of these coats, it can form by making the mixed organization of the nitride of the metal which is a crystal phase, metaled carbide or metaled carbon nitride, the nitride of the metal which is an amorphous phase, metaled carbide, or metaled carbon nitride generate in the vacuum evaporatioono process of the metallic fumes which mixed a chromium metal, titanium metal, or silicon in PVD, the nitrogen-gas-atmosphere mind decompressed preferably, or a hydrocarbons gas ambient atmosphere, such as methane.

[0014] Although the example of this invention is shown below, this invention is not restricted at all by them.

[0015]

[Example 1] As a metaled nitride, the nitride of Cr and the nitride of Si were chosen and membranes were formed by the ion plating method which is one sort of PVD using the mixed metal of Cr-Si. The target which specifically mixed Cr and Si was prepared and membranes were formed on condition that the following by the arc type ion plating method.

[0016] arc current: -- 150A bias voltage: -- 100VN2 pressure: -- 2.66Pa [0017] Consequently, the nitride of a crystal phase and Si was able to obtain [ the nitride of Cr ] the compound coat of an amorphous phase. The disk made from stainless steel or the disk made from a chromium molybdenum steel which is the disk test piece of a ball-on disk trial was coated with this coat by about 3-micrometer thickness, and the ball-on disk friction abrasion test was carried out with the ball made from an alumina (refer to drawing 1 ). Friction abrasion test conditions are shown in Table 1.

[0018]

[Table 1]

荷 重	5 N
摩 擦 速 度	0. 1 m/sec
試 験 距 離	2000m(12000 回転)
アルミナボール	直径 3/8inch

[0019] The result was shown in Table 2 and Table 3, respectively, having prepared the chromium molybdenum steel without chrome plating material, a TiN coating material, a CrN coating material, and a coat as comparison material, having set chrome plating to 100 at the trial for the piston rings, and having used the chromium molybdenum steel as 100 at the trial for SIMM.

[0020]

[Table 2]

試験片	相対摩耗量
クロムめっき	1 0 0
TiN	3 0
CrN	3 0
本発明品実施例 1	1 0
本発明品実施例 2	1 2
本発明品実施例 3	1 5
本発明品実施例 4	1 1

[0021]

[Table 3]

試験片	相対摩耗量
CrMo 鋼	1 0 0
TiN	4 0
CrN	4 0
本発明品実施例 1	1 7
本発明品実施例 2	1 0
本発明品実施例 3	1 2
本発明品実施例 4	1 2

[0022] It turns out to chrome plating that abrasion loss is reducing TiN/CrN or less to 1/2. It turns out to it that abrasion loss reduces this invention article further, and it has become 1/5 or less to chrome plating and a chromium molybdenum steel. Since 5 or more times of the chrome plating which is the present condition as a severe condition when fuel direct injection and EGR (recirculation of exhaust gas) are applied, and a chromium molybdenum steel are told the severe condition, in this friction test, relative abrasion loss is 10 and 17, respectively, and it turned out that this example satisfies conditions.

[0023] The X diffraction of the coat of this invention article was carried out. A result is shown in drawing 2. Only the peak of CrN is observed, and the peak of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is not seen but is considered to be the compound coat of the crystal phase of CrN, and the amorphous phase of Si-N. The lattice image was not observed by the nitriding section of Si, although observation according [ this ] to a transmission electron microscope was also supported and the lattice image was observed about CrN.

[0024] Moreover, Cr of a target and the mixed rate of Si were changed suitably, and the rate of a crystal phase and an amorphous phase was changed. the crystal phase at that time — the relation of relative abrasion loss is comparatively shown in Table 4. Consequently, relative abrasion loss is as large as 30 or more in the percentage of a crystal phase being 3%, and endurance sufficient in a severe condition when the fuel direct injection for important CO<sub>2</sub> in motor exhaust, NO<sub>x</sub> reduction, and the improvement in fuel consumption and EGR (recirculation of exhaust gas) are applied cannot be desired from a viewpoint of the environmental preservation and energy saving which are the technical problem which this invention tends to solve. Moreover, if [ increase a crystal phase and ] 6%, relative abrasion loss will become 18 or less, and the endurance in the above-mentioned severe condition will be acquired. On the other hand, if [ at 94%, relative abrasion loss is 17, the rate of a crystal phase increases the rate of a crystal phase further, although the endurance in the above-mentioned severe condition is acquired, and ] 98%, relative abrasion loss will become 50 or more, and endurance will get worse. Since the endurance in the above-mentioned severe condition was acquired when the rate of a crystal phase/amorphous phase became suitable as it was also in the explanation of the rate of a crystal phase/amorphous phase, and the relation of a coat degree of hardness (reinforcement) mentioned above, the rate of a crystal phase was made into 5 to 95%.

[0025]

[Table 4]

結晶相の割合 (%)	相対摩耗量	相対摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
3	30	40
6	18	17
9	17	17
12	10	11
65	10	10
72	16	17
94	17	17
98	50	60

[0026] When the rate of a crystal phase is examined more finely, as shown in Table 4, relative abrasion loss is 17 as the percentage of a crystal phase is 9%, but if the rate of a crystal phase considers as 12%, 11 or less will be the relative abrasion loss. Moreover, although relative abrasion loss is as low as 10 in the percentage of a crystal phase being 65%, if the rate of a crystal phase considers as 72%, 16 or more will be the relative abrasion loss. The rate of a crystal phase could be 10 to 70% more preferably from this.

[0027] Next, membrane formation conditions were changed suitably and the particle size of the crystal phase of a coat was changed. The diameter of crystal grain at that time and the relation of relative abrasion loss are shown in Table 5. As a result, the diameter of crystal grain cannot expect endurance sufficient in the above-mentioned severe condition with as large relative abrasion loss as [ or more ] 30 by 0.6nm. If [ enlarge the diameter of crystal grain and ] 1.5nm, it will become 11 or less relative abrasion loss, and endurance becomes enough also by the above-mentioned severe condition. On the other hand, although the diameter of crystal grain is enlarged, it is 19 or less relative abrasion loss and 95nm of endurance is enough also at the above-mentioned severe condition, if [ enlarge further and ] 108nm, it will become 50 or more relative abrasion loss, and endurance will become inadequate. As desirable range of the diameter of crystal grain, it could be 1 to 100nm these results.

[0028] Although relative abrasion loss is 11 or less as the diameter of crystal grain is 8nm as shown in Table 5 when the diameter of crystal grain is examined more finely, relative abrasion loss becomes that the diameter of crystal grain is 12nm or more with 17. The diameter of crystal grain could be 1 to 10nm more preferably from this.

[0029]

[Table 5]

結晶粒径 (nm)	相対摩耗量	相対摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
0.6	30	40
1.5	10	11
8	10	11
12	17	18
95	19	18
108	50	60

[0030] Furthermore membrane formation conditions etc. were changed and the Knoop hardness of a coat was changed. The Knoop hardness of the coat at that time and the relation of relative abrasion loss are shown in Table 6. Consequently, relative abrasion loss is as large as 40 at 1600, and the Knoop hardness of a coat has the inadequate endurance of the above-mentioned severe condition. If [ furthermore raise a degree of hardness and ] 2500, relative abrasion loss will fall with 17 and endurance sufficient also by the above-mentioned severe condition will be acquired. Although relative abrasion loss becomes 12 or less and the above-mentioned severe condition is also durable when [ on the other hand, raise a degree of hardness further, and ] 7500, when it went up and the degree of hardness was further set to 8600, as it mentioned above, it becomes weak, and relative abrasion loss increases on the contrary, and becomes 40 or more, and the above-mentioned severe condition is not enough as endurance. As range of desirable Knoop hardness, it was referred to as 2000 to 8000 these results.

[0031]

[Table 6]

被膜のヌーブ硬度	相對摩耗量	相對摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
1600	40	40
2500	17	17
3500	12	13
7500	11	12
8600	40	50

[0032] When a degree of hardness is examined more finely, relative abrasion loss is 13 or less as Knoop hardness is 3500 as shown in Table 6. The range of more desirable Knoop hardness was set to 3000 to 8000 from this.

[0033]

[Example 2] As a metaled nitride, the nitride of Ti and the nitride of Si were chosen and membranes were formed by the ion plating method which is one sort of PVD. Consequently, the nitride of a crystal phase and Si was able to obtain [ the nitride of Ti ] the compound coat of an amorphous phase. The disk made from stainless steel or the disk made from a chromium molybdenum steel which is the disk test piece of a ball-on disk trial like an example 1 was coated with this coat by about 3-micrometer thickness, and the ball-on disk friction abrasion test was carried out with the ball made from an alumina (refer to drawing 1 ). Friction abrasion test conditions are shown in Table 1. Moreover, the abrasion test result of having expressed Table 2 and a chromium molybdenum steel for the abrasion test result of having expressed chrome plating as 100, as 100 is shown in Table 3.

[0034] It turns out that the abrasion loss of this invention article has become 1/5 or less to chrome plating and a chromium molybdenum steel. Since 5 or more times of the chrome plating which is the present condition as a severe condition when fuel direct injection and EGR (recirculation of exhaust gas) are applied are told the severe condition, in this friction test, it is up to the relative abrasion loss 12 and 10, and it turned out that this example satisfies conditions.

[0035]

[Example 3] As metaled carbon nitride, the carbon nitride of Ti and the nitride of Si were chosen and membranes were formed by the ion plating method which is one sort of PVD. Consequently, the nitride of a crystal phase and Si was able to obtain [ TiCN ] the compound coat of an amorphous phase. The friction test was carried out for this coat on an example 1 and these technique said conditions. The result is shown in Table 2 and Table 3. This example is up to the relative abrasion loss 15 and 12, and it turned out that this example shows the abrasion resistance of 5 times or more of the present condition, respectively, and conditions are satisfied.

[0036]

[Example 4] As metaled carbon nitride, the carbon nitride of Cr and the nitride of Si were chosen and the CrSiCN coat was formed by the ion plating method which is one sort of PVD. Consequently, the nitride of a crystal phase and Si was able to obtain [ CrCN ] the compound coat of an amorphous phase. The friction test was carried out for this coat on an example 1 and these technique said conditions. The result is shown in Table 2 and Table 3. This example is up to the relative abrasion loss 11 and 12, and it turned out that this example shows the abrasion resistance of 5 times or more of the present condition, respectively, and conditions are satisfied.

[0037]

[Effect of the Invention] The coat with which the life more than an engine is conventionally acquired also on severe wear conditions when the fuel direct injection for CO<sub>2</sub> in motor exhaust with chrome plating, and conventional TiN and a conventional CrN coat inadequate [ endurance ] and NO<sub>x</sub> reduction, EGR (recirculation of exhaust gas), etc. are applied by this invention can be obtained.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-266697  
(P2002-266697A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
F 0 2 F 5/00		F 0 2 F 5/00	F 3 G 0 1 6
C 2 3 C 14/06		C 2 3 C 14/06	A 3 J 0 4 4
			B 4 K 0 2 9
			H
F 0 1 L 1/14		F 0 1 L 1/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-64998(P2001-64998)

(22) 出願日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(71) 出願人 592054683

株式会社イオン工学研究所  
大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号

(72) 発明者 渡邊 久

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

(72) 発明者 大谷三郎

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

(72) 発明者 安藤 彰朗

大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会社イオン工学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 摺動部材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 自動車等エンジンの排気ガス中のCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>低減及び燃費向上のための燃料直接噴射やEGR（排ガス再循環）等が適用されたときの過酷な条件でも十分な耐久性が望める、耐摩耗性に優れた摺動部材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物よりなる結晶相および非晶質相の混合組織よりなる被膜を基材上に被覆してなる摺動部材。摺動部材はPVD法により金属蒸気、反応ガスと基材を接触させることにより製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物よりなる結晶相および非晶質相の混合組織よりなる被膜を基材上に被覆してなる摺動部材。

【請求項2】該被膜の結晶相の割合が5%から95%で、残部を非晶質相であることを特徴とする請求項1に記載の摺動部材。

【請求項3】該被膜の結晶相の粒径が1 nm～100 nmの大きさであることを特徴とする請求項1または2に記載の摺動部材。

【請求項4】該被膜のヌープ硬度が2000から8000までの硬度であることを特徴とする請求項1ないし3の何れかに記載の摺動部材。

【請求項5】該被膜の結晶がTi, Cr等周期律表第IVa, V a, VIa属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物、非晶質相がSi等周期律表第III b, IVb属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物であることを特徴とする請求項1ないし4何れかに記載の摺動部材。

【請求項6】請求項1ないし5の何れかに記載の摺動部材を用いたことを特徴とするピストンリング。

【請求項7】請求項1ないし5の何れかに記載の摺動部材を用いたことを特徴とするカム・シムのシム。

【請求項8】請求項1ないし7の何れかに一項記載の摺動部材において前記被膜を、PVD法により金属蒸気、反応ガスと基材を接触させることにより形成することを特徴とする摺動部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種産業機械、輸送機器等のエンジン、自動車エンジンの摺動部材、特にカム・シムのシム（カムフォロア）、ピストンリングを対象とする。

【0002】

【従来の技術】往復動内燃機関に使用されるピストンリングには高度な耐摩耗特性が要求される。それ故、ピストンリングに耐摩耗特性を付与することを目的として、摺動面に硬質クロムめっき層を形成させたピストンリングが内燃機関用ピストンリングとして従来から多用されてきた。ところで、近年、内燃機関がますます高速化、高出力化する趨勢にあり、したがってピストンリングの使用条件もますます過酷なものとなってきている。そのため、たとえば特開平7-286261号公報ではCrNとCr2Nの混合からなる被膜が開示されており、該被膜のビッカース硬さはHv1700程度である。

【0003】一方、内燃機関の動弁機構であるカム・シムについてはカムでは合金鋳鉄、シムでは合金鋼の浸炭焼入れ材が一般には使用されている。表面粗さの低減を図るため、シムに高硬度薄膜をコーティングした例が特開平5-163909号公報に開示されている。これはシムに形成された高硬度の被膜により相手側のカム面を

鏡面化して摩擦抵抗を低減するものである。該高硬度薄膜としてTiNが好適である旨記載されている（実施例参照）。

【0004】このように、ピストンリング、シムの耐摩耗性を向上するためピストンリングではクロムめっきに加え、CrN被膜等、シムではTiN被膜等が検討されてきた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、これらの被膜は環境保全および省エネルギーの観点から重要な、自動車排気ガス中のCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>低減及び燃費向上のための燃料直接噴射やEGR（排ガス再循環）が適用されたときの過酷な条件では十分な耐久性が見込めなかった。そこで本発明は自動車排気ガス中のCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>低減及び燃費向上のための燃料直接噴射やEGR（排ガス再循環）等の過酷な摩耗条件でも従来エンジン以上の寿命が得られる被膜を基材に被覆して高耐久性の摺動部材を得ることを目的とするものである。なお、自動車以外の内燃機関でも同様に過酷な条件が求められており、高耐久性の摺動部材を得ることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1に金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物よりなる結晶相および非晶質相の混合組織よりなる被膜を基材上に被覆してなる摺動部材、第2に該被膜の結晶相の割合が5%から95%で、残部を非晶質相であることを特徴とする請求項1に記載の摺動部材、第3に上記摺動部材において結晶相の粒径が1 nm～100 nmの大きさであることを特徴とする摺動部材、第4に上記摺動部材においてヌープ硬度が2000から8000までの硬度の被膜を表面に形成したことを特徴とする摺動部材、第5に上記摺動部材において、結晶相としてTi, Cr等周期律表第IVa, Va, VIa属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物、非晶質相としてSi等周期律表第III b, IVb属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物とする摺動部材、第6に上記摺動部材を用いたことを特徴とするピストンリング、第7に上記摺動部材を用いたことを特徴とするカムフォロア、カム・シムのシム、第8に上記記載の摺動部材において前記被膜をPVD法により金属蒸気、反応ガスと基材を接触させることにより形成することを特徴とする摺動部材の製造方法を提供することで上記課題を解決する。

【0007】

【実施の形態】金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物よりなる結晶相および非晶質相の混合組織よりなる被膜においては被膜の破壊で重要な転位の移動は結晶相内で起こる。転位が結晶粒界に移動したとしても結晶粒界が非晶質相であるため転位の移動がそこで阻止される。したがって硬度（強度）が上昇する。その他の破壊に関わる重要な要素としてはクラックの発生が

挙げられるが、本発明ではクラックの発生は非晶質相で起こると考えられ、その大きさは結晶粒界のため限定される。このようにして高硬度（高強度）の被膜が得られ、この被膜を基材上に被覆してなる摺動部材は上記課題を解決できる。好ましくは結晶相および非晶質相の混合組織よりなる被膜において、結晶相の割合が5%から95%で、残部を非晶質相とする被膜とすることにより上記課題を解決できる。結晶相が5%未満では非晶質相が多すぎてクラックが大きくなりすぎ硬度が低下する。また、結晶相が95%より大きいと結晶相の塑性変形が容易に起こり、十分な硬度（強度）が得られない。結晶相の割合としてより好ましくは10%から70%である。

【0008】さらに好ましくは結晶相の粒径を1nm～100nmの大きさに制限することにより、転位の結晶粒内発生をできるだけ抑え、結晶粒微細化による硬度上昇により上記課題を解決できる。結晶粒径が1nm未満であると結晶粒界が長くなりクラックがはいりやすく、かえって硬度が向上しない。また、結晶粒径が100nmより大きいと結晶相が塑性変形しやすくなり、十分な硬度（強度）が得られない。結晶粒径のより好ましい範囲は1～10nmである。

【0009】さらに好ましくはヌープ硬度を規定するのがよい。好ましくは被膜硬度をヌープ硬度2000から8000までの硬度に制限することにより摺動部材としてより効果的となる。より好ましくはヌープ硬度3000から8000である。

【0010】以上のものを具現化するにあたって好ましくは結晶相としてTi、Cr等周期律表第IVa、Va、VIa属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物とし、非晶質相としてSi等周期律表第IVb属元素の窒化物または炭化物または炭窒化物とする。

【0011】より好ましくは結晶相としてCrの窒化物または炭化物または炭窒化物、非晶質相としてSiの窒化物または炭化物または炭窒化物を選択すれば効果的である。

【0012】これらの被膜は自動車エンジン用摺動部材、特にピストンリング、カム・シムのシムに適用すると効果が顕著に現われる。

【0013】これらの被膜の作製方法については、PVD法、好ましくは減圧された窒素ガス雰囲気中あるいはメタン等炭化水素ガス雰囲気中で金属クロムまたは金属チタンまたはシリコン等を混合した金属蒸気の蒸着過程で結晶相である金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物、非晶質相である金属の窒化物または金属の炭化物または金属の炭窒化物の混合組織を生成させることにより形成できる。

【0014】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はそれらによりなんら束縛されるものではない。

【0015】

【実施例1】金属の窒化物として、Crの窒化物とSiの窒化物を選び、Cr-Siの混合金属を用い、PVD法の1種であるイオンプレーティング法にて成膜した。具体的にはCrとSiを混合したターゲットを用意し、アーク式イオンプレーティング法にて以下の条件で成膜した。

【0016】アーク電流：150A

バイアス電圧：100V

N<sub>2</sub>圧力：2.66Pa

【0017】その結果、Crの窒化物が結晶相、Siの窒化物が非晶質相の複合被膜を得ることができた。この被膜をボールオンディスク試験のディスク試験片であるステンレス製円板あるいはクロムモリブデン鋼製円板に約3μmの膜厚でコーティングし、アルミナ製ボールによりボールオンディスク摩擦摩耗試験を実施した（図1参照）。摩擦摩耗試験条件を表1に示す。

【0018】

【表1】

荷 重	5N
摩 擦 速 度	0.1m/sec
試 験 距 離	2000m(12000回転)
アルミナボール	直径 3/8inch

【0019】比較材として、クロムめっき材、TiNコーティング材、CrNコーティング材、被膜のないクロムモリブデン鋼を用意し、ピストンリング用試験にはクロムめっきを100とし、シム用試験にはクロムモリブデン鋼を100としてそれぞれ表2、表3に結果を示した。

【0020】

【表2】

試験片	相対摩耗量
クロムめっき	100
TiN	30
CrN	30
本発明品実施例1	10
本発明品実施例2	12
本発明品実施例3	15
本発明品実施例4	11

【0021】

【表3】

試験片	相対摩耗量
CrMo 鋼	100
TiN	40
CrN	40
本発明品実施例1	17
本発明品実施例2	10
本発明品実施例3	12
本発明品実施例4	12

【0022】クロムめっきに対し、TiN、CrNは摩耗量が1/2以下に低減していることがわかる。それに対し、本発明品はさらに摩耗量が低減しクロムめっき、クロムモリブデン鋼に対し1/5以下となっていることがわかる。燃料直接噴射やEGR（排ガス再循環）が適用されたときの過酷な条件としては現状であるクロムめっきおよびクロムモリブデン鋼の5倍以上に過酷な条件ということが言われているので本摩擦試験において相対摩耗量がそれぞれ10、17であり、本実施例は条件を満足することがわかった。

【0023】本発明品の被膜のX線回折を実施した。結果を図2に示す。CrNのピークのみ観察され、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のピークはみられず、CrNの結晶相及びSi-Nの非晶質相の複合被膜であると考えられる。これは透過電子顕微鏡による観察でも裏付けられCrNについては格子像が観察されたが、Siの窒化部には格子像は観察されなかった。

【0024】また、ターゲットのCr、Siの混合割合を適当に変え、結晶相、非晶質相の割合を変えてみた。そのときの結晶相の割合と相対摩耗量の関係を表4に示す。その結果、結晶相の割合が3%であると、相対摩耗量が30以上と大きく、本発明が解決しようとする課題である、環境保全および省エネルギーの観点から重要な、自動車排気ガス中のCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>低減及び燃費向上のための燃料直接噴射やEGR（排ガス再循環）が適用されたときの過酷な条件では十分な耐久性は望めない。また、結晶相を増加して6%とすると相対摩耗量は18以下となり、上記過酷な条件での耐久性が得られる。一方、結晶相の割合が94%では、相対摩耗量は17であり、上記過酷な条件での耐久性は得られるが、さらに結晶相の割合を増加して98%とすると相対摩耗量が50以上となり、耐久性が悪化する。上述した結晶相／非晶質相の割合と被膜硬度（強度）の関係の説明にもあるように、結晶相／非晶質相の割合が適当になったときに上記過酷な条件での耐久性が得られることから、結晶相の割合を5%から95%とした。

【0025】

【表4】

結晶相の割合 (%)	相対摩耗量	相対摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
3	30	40
6	18	17
9	17	17
12	10	11
65	10	10
72	16	17
94	17	17
98	50	60

【0026】より細かく結晶相の割合を検討したところ、表4に示すように結晶相の割合が9%であると相対摩耗量が17であるが、結晶相の割合が12%とすると相対摩耗量は11以下となる。また、結晶相の割合が65%であると相対摩耗量が10と低いが、結晶相の割合が72%とすると相対摩耗量は16以上となる。このことからより好ましくは結晶相の割合が10%から70%とした。

【0027】次に成膜条件を適当に変え、被膜の結晶相の粒径を変えてみた。そのときの結晶粒径と相対摩耗量の関係を表5に示す。その結果結晶粒径が0.6nmでは相対摩耗量が30以上と大きく上記過酷な条件では十分な耐久性が期待できない。結晶粒径を大きくし、1.5nmとすると相対摩耗量11以下となり、上記過酷な条件でも耐久性が十分となる。一方、結晶粒径を大きくし、95nmでは相対摩耗量19以下であり、上記過酷な条件でも耐久性が十分であるが、さらに大きくし、108nmとすると相対摩耗量50以上となり、耐久性は不十分となる。これらの結果、結晶粒径の好ましい範囲としては1nmから100nmとした。

【0028】より細かく結晶粒径を検討したところ、表5に示すように結晶粒径が8nmであると相対摩耗量が11以下であるが、結晶粒径が12nmであると相対摩耗量は17以上となる。このことからより好ましくは結晶粒径が1nmから10nmとした。

【0029】

【表5】

結晶粒径 (nm)	相対摩耗量	相対摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
0.6	30	40
1.5	10	11
8	10	11
12	17	18
95	19	18
108	50	60

【0030】さらに成膜条件等を変え、被膜のヌープ硬度を変えた。そのときの被膜のヌープ硬度と相対摩耗量の関係を表6に示す。その結果、被膜のヌープ硬度が1600では相対摩耗量が40と大きく上記過酷な条件では耐久性が不十分である。さらに硬度を上げ、2500とすると相対摩耗量が17と低下し、上記過酷な条件でも十分な耐久性が得られる。一方硬度をさらに上げ、7500とすると相対摩耗量が12以下となり、上記過酷な条件でも耐久性があるが、さらに硬度を上昇し、8600とすると前述したように脆くなり、相対摩耗量が増えて増加し40以上となり、上記過酷な条件では耐久性が十分ではない。これらの結果、好ましいヌープ硬度の範囲としては2000から8000とした。

【0031】

【表6】

被膜のヌープ硬度	相対摩耗量	相対摩耗量
クロムめっき	100	
CrMo 鋼		100
1600	40	40
2500	17	17
3500	12	13
7500	11	12
8600	40	50

【0032】より細かく硬度を検討したところ、表6に示すようにヌープ硬度が3500であると相対摩耗量が13以下である。このことからより好ましいヌープ硬度の範囲は3000から8000とした。

【0033】

【実施例2】金属の窒化物として、Tiの窒化物とSiの窒化物を選び、PVD法の1種であるイオンプレーティング法にて成膜した。その結果、Tiの窒化物が結晶相、Siの窒化物が非晶質相の複合被膜を得ることができた。この

被膜を実施例1と同様にボールオンディスク試験のディスク試験片であるステンレス製円板あるいはクロムモリブデン鋼製円板に約3 $\mu$ mの膜厚でコーティングし、アルミナ製ボールによりボールオンディスク摩擦摩耗試験を実施した(図1参照)。摩擦摩耗試験条件を表1に示す。また、クロムめっきを100として表した摩耗試験結果を表2、クロムモリブデン鋼を100として表した摩耗試験結果を表3に示す。

【0034】本発明品の摩耗量はクロムめっき、クロムモリブデン鋼に対し1/5以下となっていることがわかる。燃料直接噴射やEGR(排ガス再循環)が適用されたときの過酷な条件としては現状であるクロムめっきの5倍以上に過酷な条件ということが言われているので本摩擦試験において相対摩耗量それぞれ12、10であり、本実施例は条件を満足することがわかった。

【0035】

【実施例3】金属の炭窒化物として、Tiの炭窒化物とSiの窒化物を選び、PVD法の1種であるイオンプレーティング法にて成膜した。その結果、TiCNが結晶相、Siの窒化物が非晶質相の複合被膜を得ることができた。この被膜を実施例1と同手法同条件にて摩擦試験を実施した。その結果を表2、表3に示す。本実施例は相対摩耗量それぞれ15、12であり、本実施例はそれぞれ現状の5倍以上の耐摩耗性を示し、条件を満足することがわかった。

【0036】

【実施例4】金属の炭窒化物として、Crの炭窒化物とSiの窒化物を選び、PVD法の1種であるイオンプレーティング法にてCrSiCN被膜を成膜した。その結果、CrCNが結晶相、Siの窒化物が非晶質相の複合被膜を得ることができた。この被膜を実施例1と同手法同条件にて摩擦試験を実施した。その結果を表2、表3に示す。本実施例は相対摩耗量それぞれ11、12であり、本実施例はそれぞれ現状の5倍以上の耐摩耗性を示し、条件を満足することがわかった。

【0037】

【発明の効果】本発明により従来のクロムめっき、TiNやCrN被膜では耐久性が不十分である、自動車排気ガス中のCO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>低減のための燃料直接噴射やEGR(排ガス再循環)等が適用された場合の過酷な摩耗条件でも従来エンジン以上の寿命が得られる被膜を得ることができ

【図面の簡単な説明】

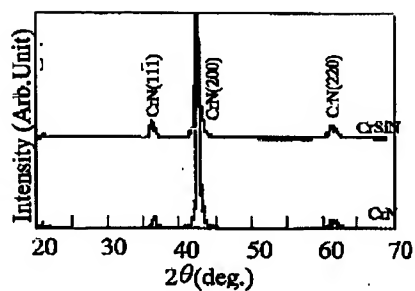
【図1】図1は摩擦摩耗試験方法を示す図である。

【図2】図2は本発明の実施例と従来からあるCrN被膜のX線回折結果を比較して示した図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
F 0 1 L 1/16		F 0 1 L 1/16	
F 1 6 J 9/26		F 1 6 J 9/26	C
(72)発明者	聶 朝胤	F ターム(参考) 3G016 BB02 BB05 EA00 EA24 FA21	
	大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株	GA02	
	式会社イオン工学研究所内	3J044 AA02 BA01 BB06 BB20 BB28	
(72)発明者	岩本信也	BB30 BB35 BB36 BC06 DA09	
	大阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株	4K029 AA02 BA54 BA55 BA56 BA57	
	式会社イオン工学研究所内	BA58 BA60 BB08 BB10 BC02	
		BD04 CA04 DD06	